

# Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04086283  
PUBLICATION DATE : 18-03-92

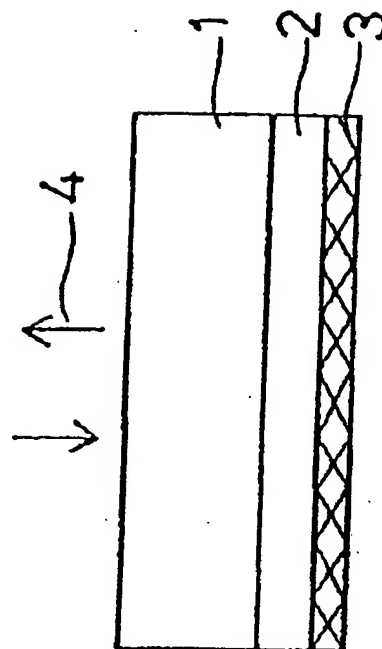
APPLICATION DATE : 30-07-90  
APPLICATION NUMBER : 02204852

APPLICANT : SHARP CORP;

INVENTOR : OTANI NOBORU;

INT.CL. : B41M 5/26 G11B 7/24

TITLE : OPTICAL RECORDING MATERIAL AND  
OPTICAL DISK



**ABSTRACT :** PURPOSE: To make it possible to reduce a noise level during regeneration and allow the reflection factor of recorded bits to change significantly by mixing bismuth oxide, silicon dioxide and chromous phosphoric acid at a specific molecular ratio.

CONSTITUTION: Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and chromous phosphoric acid ( $\text{CrPO}_4$ ) are mixed at a molecular ratio of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{CrPO}_4 + \text{SiO}_2) = 2$  to 10. Then  $\text{CrPO}_4/\text{SiO}_2$  is blended at a molecular ratio of 1:1 to form an optical recording material. In addition, a film 2 is formed on a transparent substrate 1 using the optical recording material, then a reflective film 3 is formed on the film 2 and the reflective film is constituted using Cu, Ag or Au to form an optical disk. An area which becomes transparent thermally by projection of a laser beam does not have a structural change of a crystal which can be detected optically and also have a definite threshold value for a temperature at which the area becomes transparent. Therefore, an optical disk thus obtained reduces a recording noise level and allows non-destructive reading of data which is indispensable for optical recording.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-86283

⑤ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月18日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A

7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光記録材料及び光ディスク

⑮ 特 願 平2-204852

⑯ 出 願 平2(1990)7月30日

⑰ 発 明 者 大 谷 昇 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑱ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

⑲ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録材料及び光ディスク

## 2. 特許請求の範囲

1. 酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、二酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )及び磷酸第二クロム( $\text{CrPO}_4$ )が $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{CrPO}_4 + \text{SiO}_2) = 2 \sim 10$ のモル比で混合されてなる光記録材料。

2.  $\text{CrPO}_4 / \text{SiO}_2$ が、1/1のモル比で混合されてなる請求項1の光記録材料。

3. 透明基板上に請求項1の光記録材料の薄膜が形成され、この上に反射膜が形成されてなる光ディスク。

4. 反射膜がCu、Ag又はAuから構成される請求項3の光ディスク。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

この発明は、光記録材料及び光ディスクに関する。さらに詳しくは、レーザービームによりヒートモード記録を行うための光記録材料及び光ディ

スクに関し、特に一度だけ記録可能な追記型光記録に用いられる。

## (ロ) 従来の技術

追記型光ディスクに用いられる光記録材料は、多くの材料が提案されているが、その記録メカニズムからビット(孔)形成型の破壊記録型材料と相変化型の非破壊記録型材料に分類される。

ビット形成型の光ディスクは、基板に成膜したTe系化合物、シアニン系有機色素等の低融点材料の薄膜にレーザービームをスポット照射して、その局部を融解、蒸発させ、微小な孔(ビット)を形成することによって情報を記録し、記録部と未記録部の反射率差を検出して情報の再生を行うものである。また、このビット形成型の光ディスクは、その記録メカニズムから反射膜を形成した構造とすることができないため、大きな反射率変化を得ることは難しい。特に、有機色素系光記録材料は、成膜をスピンコート法で行えるなど安価に製造できるという利点がある一方、材料自体の反射率が低いため、コントラストが低いという性

能上の欠点を有している。また、ビット形成型の光ディスクは、ディスク両面に情報を記録することができる両面仕様ディスクとした場合、エアースアンドイッチ構造としなければならず、信頼性、生産性の点で好ましくない。

相変化型の光ディスクは、基板上に $\text{TeO}_x$ や $\text{Te}-\text{TeO}_2$ 混合物などの温度変化によって構造が変化しやすい物質によって薄膜を形成し、レーザービームのスポット照射で薄膜の局部を反射率の異なる構造に変化させることにより情報を記録するものである。市販されている例では、非晶質から多結晶への構造変化が利用されており、上記構造変化を反射率変化として検出し情報の再生を行う。反射率変化量としては20%程度が得られている。相変化型の光ディスクはビット形成型と異なり物質の移動を伴わないため、両面仕様ディスクでは密着貼合わせ構造を採用することができる利点があるが、一方記録過程に結晶化が含まれるため、記録ノイズが大きく、CNR(信号対雑音比)を抑える原因となっている。

-3-

合が生じる。また、二酸化シリコンと磷酸第二クロムとの混合モル比 $\text{SiO}_2/\text{CrPO}_4$ は、通常0.8~1.2が好ましい。

上記組成の光記録材料は、薄膜形成後の光吸収係数の大きい状態でレーザービームを照射し、加熱により局部的に透明化して情報を記録し、情報の再生は反射率変化を光学的に検出して行うものである。その際、加熱により透明化した領域は結晶化等の光学的に検出し得る構造変化を伴わず、また、透明化する温度に明確なしきい値が存在するため、記録ノイズの低減、及び光記録に不可欠な非破壊読み出しが可能である。

この発明によれば、透明基板上に上記光記録材料の薄膜が形成され、この上に反射膜が形成される光ディスクが提供される。

上記透明基板は、レーザービームを通過しうるものが適しており、例えばガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート樹脂等を用いて形成することができる。

上記記録材料の薄膜は、透明基板の上に、必要

(ハ)発明が解決しようとする課題

この発明は、上記欠点を解決するためになされたものであって、密着貼合わせ型両面仕様ディスク構造を採用できるとともに、再生時のノイズが低く、かつ、記録ビットの反射率変化を大きくとることができ、従って大きなCNRを得ることのできる追記型の光記録材料及び光ディスクを提供するものである。

(ニ)課題を解決するための手段

この発明によれば、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、二酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )及び磷酸第二クロム( $\text{CrPO}_4$ )が $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{CrPO}_4+\text{SiO}_2)=2\sim10$ のモル比で混合されてなる光記録材料が提供される。

上記混合モル比 $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{CrPO}_4+\text{SiO}_2)$ は2~10が適しており、大きくなる程低温でしきい値を持つ傾向にあり、特に4~8が好ましい。この混合モル比が、2未満では十分な反射率変化が得られないという不都合が生じ、10超では記録しきい値が300℃以上になるという不都合

-4-

に応じて誘電体膜等を介在させて、例えば電子ビーム蒸着法等の二元蒸着法あるいはスパッタ法等によって $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{CrPO}_4$ を所定の割合で混合し、所定膜厚に成膜して形成することができる。この膜厚は、通常100~300nmが好ましい。

この発明によれば、この上に必要に応じて誘電体膜等を介在させて反射膜が形成される。上記反射膜は、光記録材料薄膜の光ビーム照射部と非照射部との反射率変化を大きくするためのものであって、光記録材料と反応しないものが好ましく、例えばCu、Ag、Auが光記録材料薄膜を構成する酸化ビスマスに対して安定なので特に好ましい。

(ホ)作用

酸化ビスマス、二酸化シリコン及び磷酸第二クロムの特定割合で混合された光記録材料が明確な反射率変化のしきい値温度を呈すると共にしきい値温度以上に加熱されても結晶化を伴わない。

(ヘ)実施例

以下、本発明を実施例に基づき図面を参照して

詳細に説明する。

#### 実施例 1

##### 光ディスクの作製

$\text{CrPO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  をモル比 1 : 1 で混合し、この混合物を焼成法によってタブレットに成形する。このタブレット及び同様に焼成した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、タブレットそれぞれを原料としてガラス基板と共に電子ビーム蒸着装置内に配置し、電子ビーム蒸着法の二元蒸着法によって各原料の蒸発速度を調節して上記ガラス基板上に  $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{CrPO}_3 + \text{SiO}_2) = 8 / 1$ 、 $\text{CrPO}_3 / \text{SiO}_2 = 1 / 1$  のモル組成で 200 nm の膜厚を有する光記録材料薄膜を形成する。更に反射構造とするため、反射膜の Ag (銀) 層を光記録材料薄膜上に約 50 nm 厚に形成し、第 1 図 (a) に示すような光ディスクを作製する。ただし、1 はガラス基板、2 は光記録材料薄膜、3 は Ag 反射層、4 は光ビームである。

##### 反射率変化に対するしきい値温度

上記光ディスクを 100~225℃ までの種々の温度

でアニーリングを行い、それぞれのアニーリングに対する反射率を測定した。この結果第 1 図 (b) に示すように、上記光ディスクは、後述の比較例で作製したものと比べて 250~275℃ の間で明確な反射率変化のしきい値をもち、50% 以上の反射率変化が得られている。

##### X 線回折

上記光ディスクを構成する光記録材料薄膜の X 線回折をアニーリング前と 300℃ アニーリング後で測定した。測定結果は、それぞれ第 2 図 (a) 及び第 2 図 (b) に示すように、しきい値温度以上に加熱し、透明化しても結晶化等の構造変化を伴わないことが分かる。

##### 比較例 1

実施例 1 において、 $\text{CrPO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の混合物からなるタブレットを用いる代わりに、熔融石英 ( $\text{SiO}_2$ ) のタブレットを用いこの他は実施例 1 と同様にしてガラス基板上に組成が  $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 8 / 1$  で 200 nm の膜厚を有する光記録材料薄膜を形成して光ディスクを作製する。

-7-

得られた光ディスクは、第 1 図 (b) に示すように反射率に対するしきい値温度がやや不明確であった。

##### 比較例 2

実施例 1 において  $\text{CrPO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の混合物からなるタブレットを用いる代わりに、このタブレットを用いずこの他は実施例 1 と同様にしてガラス基板上に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のみで 200 nm の膜厚を有する光記録材料薄膜を形成して光ディスクを作製する。

得られた光ディスクは、第 1 図 (b) に示すように反射率に対するしきい値温度が不明確であった。

##### 実施例 2

実施例 1 において、ガラス基板を用いる代わりにポリカーボネート樹脂基板 (案内溝: 1.6 μm ピッチ、ランド幅 0.8 μm、ランド記録) を用い、この他は実施例 1 と同様にして光ディスクを作製する。得られた光ディスクの記録再生特性をキャリア/ノイズ比 (CNR) の記録周波数依存性を測定することによって評価した。ただし、ディスク

回転数は、1800rpm、記録径半径は 30mm、光ビームは 830nm レーザ光である。

この結果、第 3 図に示すように記録周波数が大きくなる (記録ビット長が短くなる) と後述の比較例の光ディスクは急激に CNR が低下するのに対し、この実施例で作製した光ディスクは短ビット長でも高い CNR が得られている。特に、記録信号周波数 3.7MHz の条件で記録した 0.76 μm 長のビットの再生 CNR は、55dB 以上が得られ、光記録材料として高い性能を有することが分かる。

##### 比較例 3

実施例 2 において組成が  $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{CrPO}_3 + \text{SiO}_2) = 8 / 1$  の光記録材料薄膜間を形成する代わりに  $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 6 / 1$  の光記録材料薄膜を形成し、この他は実施例 2 と同様にして光ディスクを作製する。

得られた光ディスクは、記録ビット長が短くなると急激に CNR が低下した。

##### 比較例 4

実施例 1 において、光記録材料薄膜の上に反射

膜の Ag 層を形成する代りに、Al 層（膜厚 50nm）を形成し、この他は実施例 1 と同様にして光ディスクを作製する。

得られた光ディスクは、Al 層成膜直後に既に成膜面積の 40% 程度が透明化し、更に室温保管中に透明領域が広がった。Al 膜厚を 100nm としたディスクでは、透明化はしないものの未記録状態での再生ノイズが高く、Ag 反射膜ディスクの 30%~50% 程度の CNR しか得られなかった。この結果は薄膜形成法によらず、スパッタ法で Al を形成したディスクについても同じ結果が得られた。

#### (ト) 発明の効果

この発明によれば、記録に伴うノイズを低減することができるとともに、大きな反射率変化を得ることができ、大きな CNR を得ることができる光記録材料及び光ディスクを提供することができる。特にこの発明の光記録材料及び光ディスクは、長時間記録と高い CNR を必要とする動画等のアナログ記録用として利用することができ、また物

質の移動を伴わない相変化型であるため、両面仕様ディスクでは密着貼合わせ構造を採用することができ、高い信頼性を確保することができる。

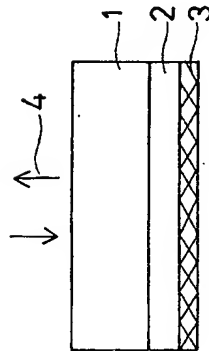
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図 (a) は、この発明の実施例で作製した光ディスクの説明図、第 1 図 (b) は、同じくアニール温度に対する反射率変化の説明図、第 2 図 (a)(b) は、同じく X 線回折の図、第 3 図は、同じく記録ビット長（記録周波数）に対する CNR（キャリア／ノイズ）の説明図である。

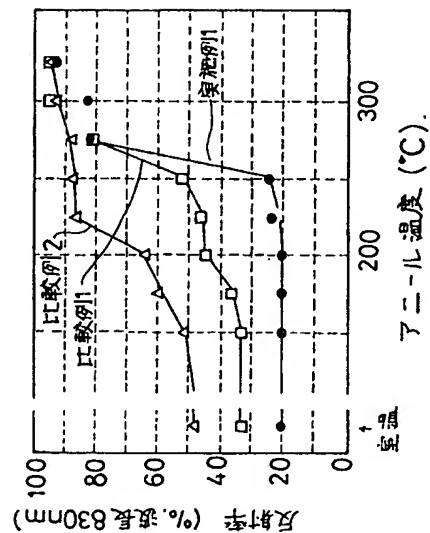
1 ……ガラス基板、2 ……光記録材料薄膜、  
3 ……Ag 反射層、4 ……光ビーム。

代理人 弁理士 野 河 信太郎

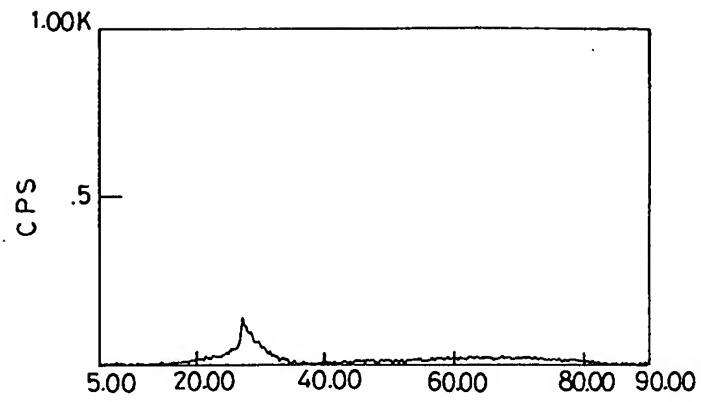
第 1 図 (a)



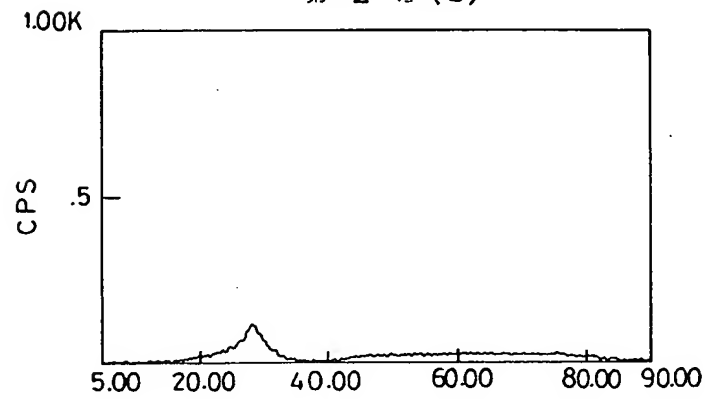
第 1 図 (b)



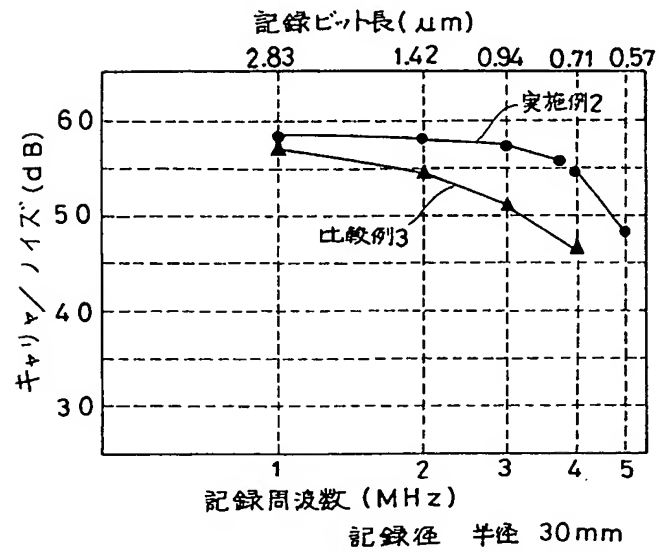
第 2 図 (a)



第 2 図 (b)



第 3 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**